

PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
Internationales Büro



INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

<b>(51) Internationale Patentklassifikation <sup>7</sup> :</b> <b>C11D 3/00</b>	<b>A2</b>	<b>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer:</b> <b>WO 00/47704</b> <b>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:</b> 17. August 2000 (17.08.00)
<b>(21) Internationales Aktenzeichen:</b> PCT/EP00/00914 <b>(22) Internationales Anmeldedatum:</b> 5. Februar 2000 (05.02.00)  <b>(30) Prioritätsdaten:</b> 199 05 393.6      10. Februar 1999 (10.02.99)      DE  <b>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US):</b> BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE).  <b>(72) Erfinder; und</b> <b>(75) Erfinder/Anmelder (nur für US):</b> BERTLEFF, Werner [DE/DE]; Franz-Marc-Strasse 12, D-68519 Viernheim (DE). BAUR, Richard [DE/DE]; Nelkenstrasse 1, D-67112 Mutterstadt (DE). RUCHATZ, Folker [DE/DE]; Rotkreuzstrasse 21c, D-67433 Neustadt (DE). HÄHNLE, Hans-Joachim [DE/DE]; Böhlackerstrasse 27, D-67435 Neustadt (DE). HEINZ, Robert [DE/DE]; Ungsteiner Strasse 11, D-67067 Ludwigshafen (DE).  <b>(74) Gemeinsamer Vertreter:</b> BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE).		<b>(81) Bestimmungsstaaten:</b> CA, JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).  <b>Veröffentlicht</b> <i>Ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts.</i>
<b>(54) Title:</b> USE OF CROSS-LINKED POLYMERS FOR INCREASING THE DISINTEGRATION RATE OF COMPACT, PARTICLE-SHAPED WASHING AND CLEANING AGENTS  <b>(54) Bezeichnung:</b> VERWENDUNG VON VERNETZTEN POLYMERISATEN ZUR ERHÖHUNG DER ZERFALLSGESCHWINDIGKEIT VON KOMPAKTEN, TEILCHENFÖRMIGEN WASCH- UND REINIGUNGSMITTELN  <b>(57) Abstract</b> <p>The invention relates to the use of cross-linked polymers which have a water absorbency of less than 30 g/g polymer (determined in a 0.9 wt. % aqueous common-salt solution) and which contain polymerised monoethylenic unsaturated monomers that contain acid groups and/or the alkali salts or ammonium salts thereof and optionally additional polymerised monoethylenic unsaturated monomers. Said cross-linked polymers are used as an additive for compact, particle-shaped washing and cleaning agents for increasing the disintegration rate when being brought into contact with water. The invention also relates to the use of compact, particle-shaped washing and cleaning agents which contain cross-linked polymers with a water absorbency of less than 30 g/g polymer (determined in a 0.9 wt. % aqueous common-salt solution).</p> <b>(57) Zusammenfassung</b> <p>Verwendung von vernetzten Polymerisaten, die ein Wasseraufnahmevermögen von weniger als 30 g/g Polymerisat (bestimmt in einer 0,9 gew.-%igen wässrigen Kochsalzlösung) haben und die Säuregruppen enthaltende monoethylenisch ungesättigte Monomere und/oder deren Alkali- oder Ammoniumsalze und gegebenenfalls andere monoethylenisch ungesättigte Monomere einpolymerisiert enthalten, als Zusatz zu kompakten, teilchenförmigen Wasch- und Reinigungsmitteln zur Erhöhung ihrer Zerfallsgeschwindigkeit beim Zusammenbringen mit Wasser sowie kompakte, teilchenförmige Wasch- und Reinigungsmittel, die vernetzte Polymerisate mit einem Wasseraufnahmevermögen von weniger als 30 g/g Polymerisat (bestimmt in einer 0,9 gew.-%igen wässrigen Kochsalzlösung) enthalten.</p>		

### LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

Verwendung von vernetzten Polymerisaten zur Erhöhung der Zerfallsgeschwindigkeit von kompakten, teilchenförmigen Wasch- und Reinigungsmitteln

5

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft die Verwendung von vernetzten Polymerisaten zur Erhöhung der Zerfallsgeschwindigkeit von kompakten, teilchenförmigen Wasch- und Reinigungsmitteln sowie Wasch- und Reinigungsmittel, die solche Polymerisate enthalten.

Kompakte Wasch- und Reinigungsmittelformulierungen werden mit Hilfe unterschiedlicher Agglomerierungs-, Kompaktierungs- oder Tablettierungstechnologien hergestellt. Im Fall von Wasch- und Reinigungsmittelkompaktprodukten, die beispielsweise in Form von Tabletten vorliegen, ist es schwierig, die Balance zwischen ausreichender Festigkeit und hinreichend rascher Auflösung bzw. raschem Zerfall bei der Einwirkung von Wasser herzustellen. So müssen beispielsweise Waschmitteltabletten, die in die Einspülkammer der Waschmaschine dosiert werden, beim Zusammenbringen mit Wasser innerhalb eines Zeitraums von weniger als einer Minute zerfallen. Bei einem leichten Kompaktierungsgrad von Waschmitteltabletten wird zwar eine zufriedenstellende Zerfallsgeschwindigkeit bei der Anwendung erreicht, jedoch oftmals nicht die gewünschte Bruchhärte bzw. Abriebfestigkeit. So hergestellte Tabletten weisen nur eine geringe Bruchfestigkeit auf und neigen zum Abbröckeln und zerbrechen beim Transport. Auf der anderen Seite führt ein zu starkes Kompaktieren oder Pressen bei der Herstellung von Waschmitteltabletten zu unbefriedigend langen Zerfalls- bzw. Auflöseseiten der Waschmitteltabletten bei der Anwendung.

Kompakte bzw. ultrakompakte Wasch- und Reinigungsmittel sind bekannt, vgl. EP-A-340013, EP-A-0518888, DE-A-19649560 und DE-A-19649565. Um die Lösegeschwindigkeit von teilchenförmigen Waschmittelformulierungen zu verbessern, verwendet man als Löslichkeitserhöhende Zusätze beispielsweise Copolymerisate aus hydrophoben und hydrophilen Monomeren, z.B. Copolymerisate aus Styrol und Acrylsäure, vgl. WO-A-97/46657. Gemäß den Angaben der WO-A-97/46529 verwendet man zur Erhöhung der Lösegeschwindigkeit von teilchenförmigen Waschformulierungen beispielsweise Additionsprodukte von Ethylenoxid und/oder Propylenoxid an Polyole.

Aus der Technologie der pharmazeutischen Tablettenherstellung sind zahlreiche Möglichkeiten bekannt, Tabletten gewünschter Festigkeit und Zerfallszeit herzustellen. Als hauptsächlich wirksame Mechanismen, die den Zerfall von Tabletten bewirken, werden

die Netzung, Kapillareffekte (Wicking) und Quellung beschrieben, vgl. Drug Development and Industrial Pharma, Band 6 (5) 511-536 (1980). Unter den beschriebenen Produkten, die zu einer verbesserten Löslichkeit von Tabletten führen, werden auch chemisch vernetzte, quellende Produkte wie mikrokristalline vernetzte Carboxymethylcellulose oder vernetztes Polyvinylpyrrolidon genannt. Die Produkte zeigen zwar eine gute Wirkung als Zerfallsbeschleuniger, haben jedoch aufgrund des hohen Preises in Wasch- und Reinigungsmitteltabletten kaum Eingang gefunden.

10

Außerdem ist die Verwendung von vernetzten Polyacrylaten als Sprengmittel in Pharmatabletten bekannt, vgl. Pharm. Ind., Vol. 56, 71-73 (1994) und S.T.P. Pharma Sciences, Vol. 7, (6) 403-437 (1997). Die Literaturstellen geben jedoch keine Hinweise auf die Verwendung der als Sprengmittel in Pharmatabletten beschriebenen vernetzten Polyacrylate auf anderen technischen Gebieten.

Aus der WO-A-95/21908 sind Buildersubstanzen enthaltende Tabletten bekannt, die Natriumsilikate und gegebenenfalls ein Sprengmittel enthalten können. Als Sprengmittel werden Salze von Polyacrylaten oder Polymethacrylaten beschrieben, die Molmassen zwischen 1000 - 5000 haben. Weitere geeignete Sprengmittel sind Methylcellulosen und/oder Hydroxypropylcellulosen bzw. Methylhydroxypropylcellulosen.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, Additive für Wasch- und Reinigungsmittel zur Verfügung zu stellen, die die Zerfallsgeschwindigkeit von kompakten, teilchenförmigen Wasch- und Reinigungsmitteln erhöhen.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst mit der Verwendung von vernetzten Polymerisaten, die ein Wasseraufnahmevermögen von weniger als 30 g/g Polymerisat (bestimmt in einer 0,9 gew.-%igen wässrigen Kochsalzlösung) haben und die Säuregruppen enthaltende monoethylenisch ungesättigte Monomere und/oder deren Alkali- oder Ammoniumsalze und gegebenenfalls andere monoethylenisch ungesättigte Monomere einpolymerisiert enthalten, als Zusatz zu kompakten, teilchenförmigen Wasch- und Reinigungsmitteln zur Erhöhung ihrer Zerfallsgeschwindigkeit beim Zusammenbringen mit Wasser.

Vernetzte Polymerisate, die ein Wasseraufnahmevermögen von weniger als 30 g/g Polymerisat (bestimmt in einer 0,9 gew.-%igen wässrigen Kochsalzlösung) haben und die Säuregruppen enthaltende monoethylenisch ungesättigte Monomere und/oder deren Alkali- oder Ammoniumsalze und gegebenenfalls andere monoethylenisch ungesättigte Monomere einpolymerisiert enthalten, sind bekannt. Sie un-

terscheiden sich von den als Superabsorber verwendeten vernetzten, Säuregruppen enthaltenden Polymerisaten z.B. durch ein verringertes Wasseraufnahmevermögen. Die als Superabsorber bekannten vernetzten Polyacrylsäuren haben dagegen ein Wasseraufnahmevermögen von mindestens 30 g/g Polymerisat (bestimmt in einer 0,9 gew.-%igen wässrigen Kochsalzlösung) und bilden unter starker Quellung gelartige, unlösliche Rückstände. Solche Produkte sind in Waschmitteln nicht einsetzbar, weil sie nur unvollständig aus dem Waschgut ausgespült werden.

10

Die Herstellung der vernetzten Polymerisate kann auf zwei unterschiedlichen Wegen erfolgen, einmal durch vernetzende Polymerisation von Säuregruppen aufweisenden Monomeren und/oder deren Alkali- oder Ammoniumsalzen oder durch Vernetzung von wasserlöslichen Säuregruppen enthaltenden Polymerisaten. Bei der vernetzenden Polymerisation von Säuregruppen aufweisenden Monomeren oder ihren Alkali- oder Ammoniumsalzen wird die Polymerisation in Gegenwart mindestens eines Vernetzers durchgeführt. Die vernetzten Polymerisate enthalten beispielsweise

20

(a) 10 bis 99,5 Gew.-% Säuregruppen enthaltende monoethylenisch ungesättigte Monomere, die gegebenenfalls neutralisiert sind,

25

(b) 0 bis 89,5 Gew.-% anderer monoethylenisch ungesättigte Monomere und

(c) 0,5 bis 25 Gew.-% eines mindestens zwei funktionelle Gruppen enthaltenden Vernetzers einpolymerisiert.

30 Bevorzugt werden solche vernetzten Polymerisate, die

(a) 65 bis 97 Gew.-% Säuregruppen enthaltende monoethylenisch ungesättigte Monomere, die gegebenenfalls neutralisiert sind,

35 (b) 0 bis 20 Gew.-% andere monoethylenisch ungesättigte Monomere und

(c) 3 bis 15 Gew.-% eines mindestens zwei funktionelle Gruppen enthaltenden Vernetzers einpolymerisiert enthalten.

40

Säuregruppen enthaltende monoethylenisch ungesättigte Monomere, die gegebenenfalls neutralisiert sind, sind beispielsweise monoethylenisch ungesättigte C<sub>3</sub>- bis C<sub>25</sub>-Carbonsäuren oder Anhydride, beispielsweise Acrylsäure, Methacrylsäure, Ethacrylsäure, α-Chloracrylsäure, Crotonsäure, Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid,

45

Itaconsäure, Citraconsäure, Mesaconsäure, Glutaconsäure, Aconitsäure und Fumarsäure.

Als Monomere der Gruppe (a) kommen außerdem monoethylenisch ungesättigte Sulfonsäuren in Betracht, beispielsweise Vinylsulfonsäure, Allylsulfonsäure, Sulfoethylacrylat, Sulfoethylmethacrylat, Sulfopropylacrylat, Sulfopropylmethacrylat, 2-Hydroxy-3-acryloxypropylsulfonsäure, 2-Hydroxy-3-methacryloxypropylsulfonsäure, Vinylphosphorsäure, Allylphosphonsäure und 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure. Die Monomeren können allein oder in Mischung untereinander bei der Herstellung der vernetzten Polymeren eingesetzt werden. Bevorzugt eingesetzte Monomere der Gruppe (a) sind Acrylsäure, Methacrylsäure, Vinylsulfonsäure, Acrylamidopropansulfonsäure, Alkalimetall- oder Ammoniumsalze der genannten Säuren oder Mischungen dieser Monomeren, z.B. Mischungen aus Acrylsäure und Methacrylsäure, Mischungen aus Acrylsäure und Acrylamidopropansulfonsäure oder Mischungen aus Acrylsäure und Vinylsulfonsäure. Besonders bevorzugtes Monomer der Gruppe (a) ist Acrylsäure.

Die Monomeren sind gegebenenfalls neutralisiert. Zur Neutralisation verwendet man beispielsweise Alkalimetallbasen oder Ammoniak bzw. Amine. Zur Neutralisation setzt man vorzugsweise Natronlauge oder Kalilauge ein. Die Neutralisation kann jedoch auch mit Hilfe von Natriumcarbonat, Natriumhydrogencarbonat, Kaliumcarbonat oder Kaliumhydrogencarbonat oder anderen Carbonaten oder Hydrogencarbonaten oder Ammoniak vorgenommen werden. Darüber hinaus können auch primäre, sekundäre oder tertiäre Aminogruppen enthaltende Verbindungen wie z.B. Trimethylamin, Triethylamin oder Triethanolamin sowie quaternierte Ammoniumverbindungen wie Tetramethylammoniumhydroxid Verwendung finden. Die Neutralisation wird vorzugsweise vor der Polymerisation bzw. Vernetzungsreaktion durchgeführt, es kann aber unter Umständen auch vorteilhaft sein, die Neutralisation erst nach der Polymerisation durchzuführen. Dies ist z.B. dann notwendig, wenn zur Neutralisation primäre oder sekundäre Amine Verwendung finden, weil sie sonst z.B. mit Acrylsäure unter Michaeladdition reagieren würden.

Die polymerisierbare wäßrige Mischung kann gegebenenfalls Monomere der Gruppe (b) enthalten. Hierunter sollen andere monoethylenisch ungesättigte Monomere verstanden werden, die mit den Monomeren (a) und (c) copolymerisierbar sind. Hierzu gehören beispielsweise die Amide und Nitrile von monoethylenisch ungesättigten Carbonsäuren, z.B. Acrylamid, Methacrylamid und N-Vinylformamid, Acrylnitril und Methacrylnitril, Dialkyldiallylammoniumhalogenide wie Dimethyldiallylammoniumchlorid, Diethyldiallylammoniumchlorid, Allylpiperidiniumbromid, N-Vinylimidazole

wie z.B. N-Vinylimidazol, 1-Vinyl-2-methylimidazol und N-Vinylimidazoline wie N-Vinylimidazolin, 1-Vinyl-2-methylimidazolin, 1-Vinyl-2-ethylimidazolin oder 1-Vinyl-2-propylimidazolin, die in Form der freien Basen, in quaternisierter Form oder als Salz bei 5 der Polymerisation eingesetzt werden können. Außerdem eignen sich Dialkylaminoalkylacrylate und Dialkylaminoalkylmethacrylate, Dimethylaminoethylacrylat, Dimethylaminoethylmethacrylat, Diethylaminoethylacrylat und Diethylaminoethylmethacrylat. Die basischen Ester werden vorzugsweise in quaternisierter Form oder 10 als Salz eingesetzt. Weitere geeignete Verbindungen der Gruppe (b) sind beispielsweise Vinylester von gesättigten C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Carbonsäuren wie Vinylformiat, Vinylacetat oder Vinylpropionat, Alkylvinylether mit mindestens 2 C-Atomen in der Alkylgruppe, wie z.B. Ethylvinylether oder Butylvinylether, Ester von monoethylenisch ungesättigten C<sub>3</sub>- bis C<sub>6</sub>-Carbonsäuren, z.B. Ester aus einwertigen C<sub>1</sub>- bis C<sub>18</sub>-Alkoholen und Acrylsäure, Methacrylsäure oder Maleinsäure, Halbester von Maleinsäure, z.B. Maleinsäuremono- 15 methylester und Hydroxyalkylester der genannten monoethylenisch ungesättigten Carbonsäuren, z.B. 2-Hydroxyethylacrylat, Hydroxypropylacrylat, Hydroxybutylacrylat, Hydroxyethylmethacrylat, Hydroxypropylmethacrylat und Hydroxybutylmethacrylat, N-Vinyllactame wie N-Vinylpyrrolidon oder N-Vinylcaprolactam, Acrylsäure- und Methacrylsäureester von alkoxylierten einwertigen, gesättigten Alkoholen, z.B. von Alkoholen mit 10 bis 25 C-Atomen, die mit 25 2 bis 200 Mol Ethylenoxid und/oder Propylenoxid pro Mol Alkohol umgesetzt worden sind, sowie Monoacrylsäureester und Monomethacrylsäureester von Polyethylenglykol oder Polypropylenglykol, wobei die Molmassen (M<sub>N</sub>) der Polyalkylenglykole beispielsweise bis zu 2000 betragen können. Weiterhin geeignete Monomere der Gruppe 30 (b) sind alkylsubstituierte Styrole wie Ethylstyrol oder tert. Butylstyrol. Die Monomeren der Gruppe (b) können auch in Mischung bei der Copolymerisation mit den anderen Monomeren eingesetzt werden, z.B. Mischungen aus Vinylacetat und 2-Hydroxyethylacrylat in beliebigem Verhältnis.

35

Die Monomeren der Gruppe (c) haben mindestens 2 ethylenisch ungesättigte Doppelbindungen. Beispiele für solche Monomere, die bei Polymerisationsreaktionen üblicherweise als Vernetzer eingesetzt werden, sind N,N'-Methylen-bisacrylamid, Polyethylenglykoldiacrylate und Polyethylenglykoldimethacrylate, die sich jeweils von 40 Polyethylenglykolen eines Molekulargewichts von 106 bis 8500, vorzugsweise 400 bis 2000, ableiten, Trimethylolpropantriacrylat, Trimethylolpropantrimethacrylat, Ethylenglykoldiacrylat, Propylenglykoldiacrylat, Butandiololdiacrylat, Hexandiololdiacrylat, 45 Hexandiololdimethacrylat, Diacrylate und Dimethacrylate von Blockcopolymerisaten aus Ethylenoxid und Propylenoxid, zweifach bzw. dreifach mit Acrylsäure oder Methacrylsäure veresterte mehrwer-

tige Alkohole, wie Glycerin oder Pentaerythrit, Triallylamin, Tetraäthylendiämin, Divinylbenzol, Diallylphthalat, Polyethylenglykoldivinylether von Polyethylenglykolen eines Molekulargewichts von 126 bis 4000, Trimethylolpropandiallylether, Butandioldivinylether, Pentaerythrittriallylether und/oder Divinylethylenharnstoff.

Vorzugsweise setzt man wasserlösliche Vernetzer ein, z.B. N,N'-Methylen-bisacrylamid, Polyethylenglykoldiacrylate und Polyethylenglykoldimethacrylate, die sich von Additionsprodukten von 2 bis 400 Mol Ethylenoxid an 1 Mol eines Diols oder Polyols ableiten, Vinylether von Additionsprodukten von 2 bis 400 Mol Ethylenoxid an 1 Mol eines Diols oder Polyols, Ethylenglykoldiacrylat, Ethylenglykoldimethacrylat oder Triacrylate und Tri-  
15 methacrylate von Additionsprodukten von 6 bis 20 Mol Ethylenoxid an ein Mol Glycerin, Pentaerythrittriallylether und/oder Divinylethylenharnstoff.

Als Vernetzer kommen außerdem Verbindungen in Betracht, die mindestens eine polymerisierbare ethylenisch ungesättigte Gruppe und  
20 mindestens eine weitere funktionelle Gruppe enthalten. Die funktionelle Gruppe dieser Vernetzer muß in der Lage sein, mit den Säuregruppen der Monomeren (a) zu reagieren. Geeignete funktionelle Gruppen sind beispielsweise Hydroxyl-, Amino-, Epoxi- und  
25 Aziridinogruppen.

Die Vernetzer werden bei der Polymerisation in solchen Mengen eingesetzt, daß die entstehenden Polymeren 0,5 bis 25, vorzugsweise 3 bis 15 Gew.-% eines mindestens zwei funktionelle Gruppen  
30 enthaltenden Vernetzers einpolymerisiert enthalten.

Als Initiatoren zur Initiierung der Polymerisation können alle unter den Polymerisationsbedingungen Radikale bildende Initiatoren verwendet werden, die üblicherweise bei der Herstellung von  
35 Superabsorbern eingesetzt werden. Auch eine Initiierung der Polymerisation durch Einwirkung von Elektronenstrahlen kann allerdings auch in Abwesenheit von Initiatoren der obengenannten Art durch Einwirkung energiereicher Strahlung in Gegenwart von Photoinitiatoren ausgelöst werden.

40 Als Polymerisationsinitiatoren können sämtliche unter den Polymerisationsbedingungen in Radikale zerfallende Verbindungen eingesetzt werden, z.B. Peroxide, Hydroperoxide, Wasserstoffperoxid, Persulfate, Azoverbindungen und die sogenannten Redox-  
45 katalysatoren. Bevorzugt ist der Einsatz von wasserlöslichen Initiatoren. In manchen Fällen ist es vorteilhaft, Mischungen verschiedener Polymerisationsinitiatoren zu verwenden, z.B.



- Mischungen aus Wasserstoffperoxid und Natrium- oder Kaliumperoxydisulfat. Mischungen aus Wasserstoffperoxid und Natriumperoxydisulfat können in jedem beliebigen Verhältnis verwendet werden. Geeignete organische Peroxide sind beispielsweise Acetylaceton-
- 5 peroxid, Methylethylketonperoxid, tert.-Butylhydroperoxid, Cumolhydroperoxid, tert.-Amylperpivalat, tert.-Butylperpivalat, tert.-Butylperneohehexanoat, tert.-Butylperisobutyrat, tert.-Butylper-2-ethylhexanoat, tert.-Butylperisononanoat, tert.-Butylpermaleat, tert.-Butylperbenzoat, Di-(2-ethylhexyl)-peroxydicarbonat,
- 10 Dicyclohexylperoxydicarbonat, Di-(4-tert.-butylcyclohexyl)peroxydicarbonat, Dimyristil-peroxydicarbonat, Diacetylperoxydicarbonat, Allylperester, Cumylperoxyneodecanoat, tert.-Butylper-3,5,5-trimethylhexanoat, Acetylcyclohexylsulfonylperoxid, Dilaurylperoxid, Dibenzoylperoxid und tert.-Amylperneodekanoat.
- 15 Besonders geeignete Polymerisationsinitiatoren sind wasserlösliche Azostarter, z.B. 2,2'-Azobis-(2-amidinopropan)dihydrochlorid, 2,2'-Azobis-(N,N'-dimethylen)isobutyramidin-dihydrochlorid, 2-(Carbamoylazo)isobutyronitril, 2,2'-Azobis[2'-imidazolin-2-yl]propan]dihydrochlorid und 4,4'-Azobis-
- 20 bis-(4-cyanovaleriansäure). Die genannten Polymerisationsinitiatoren werden in üblichen Mengen eingesetzt, z.B. in Mengen von 0,01 bis 5, vorzugsweise 0,1 bis 2,0 Gew.-%, bezogen auf die zu polymerisierenden Monomeren.
- 25 Als Initiatoren kommen außerdem Redoxkatalysatoren in Betracht. Die Redoxkatalysatoren enthalten als oxidierende Komponente mindestens eine der oben angegebenen Perverbindungen und als reduzierende Komponente beispielsweise Ascorbinsäure, Glukose, Sorbose, Ammonium- oder Alkalimetallhydrogensulfit, -sulfit, -thio-
- 30 sulfat, -hyposulfit, -pyrosulfit oder -sulfid oder Natriumhydroxymethylsulfoxylat sowie Metallsalze, wie Eisen-II-ionen oder Silberionen. Vorzugsweise verwendet man als reduzierende Komponente des Redoxkatalysators Ascorbinsäure oder Natriumsulfit. Bezogen auf die bei der Polymerisation eingesetzte Menge an Mono-
- 35 meren verwendet man beispielsweise  $3 \cdot 10^{-6}$  bis 1 Mol-% der reduzierenden Komponente des Redoxkatalysatorsystems und 0,001 bis 5,0 Mol-% der oxidierenden Komponente des Redoxkatalysators.
- Wenn man die Polymerisation durch Einwirkung energiereicher
- 40 Strahlung auslöst, verwendet man üblicherweise als Initiator sogenannte Photoinitiatoren. Hierbei kann es sich beispielsweise um sogenannte  $\alpha$ -Spalter, H-abstrahierende Systeme oder auch um Azide handeln. Beispiele für solche Initiatoren sind Benzophenon-Derivate wie Michlers-Keton, Phenanthren-Derivate, Fluoren-Derivate,
- 45 Anthrachinon-Derivate, Thioxanthon-Derivate, Cumarin-Derivate, Benzoinether und deren Derivate, Azoverbindungen wie die oben genannten Radikalbildner, substituierte Hexaarylbisimidazole oder

Acylphosphinoxide. Beispiele für Azide sind: 2-(N,N-Dimethylamino)-ethyl-4-azidocinnamat, 2-(N,N-Dimethylamino)-ethyl-4-azidonaphthylketon, 2-(N,N-Dimethylamino)-ethyl-4-azidobenzoat, 5-Azido-1-naphthyl-2'-(N,N-dimethylamino)ethylsulfon, N-(4-Sulfonylazidophenyl)maleinimid, N-Acetyl-4-sulfonylazidoanilin, 4-Sulfonylazidoanilin, 4-Azidoanilin, 4-Azidophenacylbromid, p-Azidobenzoessäure, 2,6-Bis(p-azidobenzyliden)cyclohexanon und 2,6-Bis-(p-azidobenzyliden)-4-methylcyclohexanon. Die Photo-  
initiatoren werden, falls sie eingesetzt werden, üblicherweise in  
10 Mengen von 0,01 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die zu polymerisierenden Monomeren angewendet.

Vernetzte Polymerisate mit einem Wasseraufnahmevermögen von weniger als 30 g/g Polymerisat (bestimmt in einer 0,9 gew.-%igen  
15 wässrigen Kochsalzlösung) können auch durch Vernetzung von wasserlöslichen Säuregruppen enthaltenden Polymerisaten mit Molmassen von größer 5000 mit Verbindungen hergestellt werden, die mindestens zwei gegebenüber Säuregruppen reaktive Gruppen aufweisen. Bei den wasserlöslichen, Säuregruppen enthaltenden Polymeren mit  
20 Molmassen von mehr als 5000, vorzugsweise mehr als 50000, handelt es sich um Polymerisate der oben unter (a) genannten Säuregruppen enthaltenden Monomeren. Diese Verbindungen sind beispielsweise dadurch erhältlich, daß man mindestens ein Monomer der Gruppe (a), gegebenenfalls mit den oben unter (b) genannten Monomeren  
25 polymerisiert. Vorzugsweise kommen Polyacrylsäuren in Betracht, die gegebenenfalls mit Alkalimetall- oder Ammoniumbasen neutralisiert sein können.

Die Vernetzung der Säuregruppen enthaltenden Polymeren kann bei  
30 Raumtemperatur bis zu Temperaturen von 200°C vorgenommen werden. In den meisten Fällen wird die Vernetzung der Säuregruppen enthaltenden Polymeren bei Temperaturen von 80 bis 180°C durchgeführt.

35 Als Vernetzer kommen hier solche Verbindungen in Betracht, die mindestens zwei funktionelle Gruppen tragen, die mit Säuregruppen, vorzugsweise Carboxylgruppen reagieren können. Die geeigneten funktionellen Gruppen wurden bereits oben genannt, d.h. Hydroxyl-, Amino-, Epoxi-, Isocyanat-, Ester-, Amid- und Aziridin-  
40 nogruppen. Beispiele für solche Vernetzer sind Ethylenglykol, Diethylenglykol, Triethylenglykol, Tetraethylenglykol, Polyethylenglykol, Glycerin, Polyglycerin, Propylenglykol, Polypropylen-glykol, Blockcopolymerisate aus Ethylenoxid und Propylenoxid, Sorbitanfettsäureester, ethoxylierte Sorbitanfettsäureester, Tri-  
45 methylolpropan, Pentaerythrit, 1,3-Butandiol, 1,4-Butandiol, Polyvinylalkohol, Sorbit, Polyglycidylether wie Ethylenglykoldiglycidylether, Polyethylenglykoldiglycidylether, Glycerindiglycidylether,

lether, Glycerinpolyglycidylether, Diglycerinpolyglycidylether, Polyglycerinpolyglycidylether, Sorbitpolyglycidylether, Pentaerythritpolyglycidylether, Propylenglykoldiglycidylether und Polypropylenglykoldiglycidylether, Polyaziridinverbindungen wie  
5 2,2-Bishydroxymethylbutanol-tris[3-(1-aziridinyl)propionat], 1,6-Hexamethylendiethylenharnstoff, Diphenylmethan-bis-4,4'-N,N'-diethylenharnstoff, Halogenepoxyverbindungen wie Epichlorhydrin und  $\alpha$ -Methylfluorhydrin, Polyisocyanate wie 2,4-Toluylendiisocyanat und Hexamethylendiisocyanat, Alkylencarbonate wie 1,3-Dioxolan-2-on und 4-Methyl-1,3-dioxolan-2-on, polyquaternäre Amine wie  
10 Kondensationsprodukte von Dimethylamin mit Epichlorhydrin, Homo- und Copolymere von Diallyldimethylammoniumchlorid sowie Homo- und Copolymerisate von Dimethylaminoethyl(meth)acrylat, die gegebenenfalls mit beispielsweise Methylchlorid quaterniert sind.

15 Weitere geeignete Vernetzer sind polyvalente Metallionen, die in der Lage sind, ionische Vernetzungen auszubilden. Beispiele für solche Vernetzer sind Erdalkalimetallionen wie Magnesium-, Calcium- und Bariumionen sowie Aluminiumionen, vorzugsweise Natriumaluminat.  
20 Diese Vernetzer werden beispielsweise als Hydroxyde, Carbonate oder Hydrogencarbonate der wäßrigen Lösung eines Säuregruppen enthaltenden Polymerisats zugesetzt.

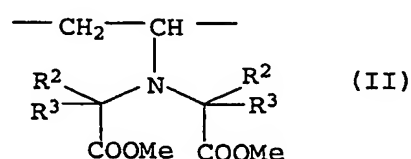
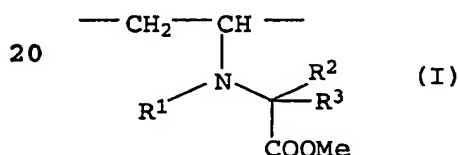
Weitere geeignete Vernetzer sind multifunktionelle Basen, die  
25 ebenfalls in der Lage sind, ionische Vernetzungen auszubilden, beispielsweise Polyamine oder deren quaternierte Salze. Beispiele für Polyamine sind Ethylendiamin, Diethylentriamin, Triethylentetramin, Tetraethylenpentin, Pentaethylenhexamin und Polyethylenimine sowie Polyvinylamine mit Molmassen von jeweils bis zu  
30 4000000.

Die Vernetzer werden den Säuregruppen enthaltenden Polymeren in Mengen von 0,5 bis 25 Gew.-%, bevorzugt von 2 bis 15 Gew.-%, bezogen auf die Menge der eingesetzten Polymere bzw. ihrer Salze,  
35 zugesetzt. Die Vernetzung kann in Lösung oder in Substanz durchgeführt werden.

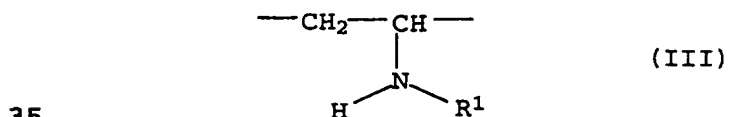
Auch die durch vernetzende Polymerisation von Säuregruppen enthaltenden Monomeren (a) mit Vernetzern (c) und gegebenenfalls an  
40 deren Monomeren (c) erhältlichen vernetzten Polymerisate können gegebenenfalls durch Umsetzung mit den oben angegebenen Vernetzern, die mit Säuregruppen reagieren, wie Polyolen, Polyaminen oder Polyepoxiden, sowie mit Ionen mehrwertiger Metalle, insbesondere Natriumaluminat, nachvernetzt werden.

Vorzugsweise werden erfindungsgemäß solche vernetzten Polymerisate verwendet, die erhältlich sind durch Umsetzung von (i) Homo- oder Copolymerisaten der Acrylsäure oder Methacrylsäure mit Molmassen von mindestens 50000 mit (ii) mehrwertigen Alkoholen, Polyvinylalkohol, Polyalkylenpolyaminen, Ethylenimineinheiten enthaltenden Polymeren, Vinylamineinheiten enthaltenden Polymeren oder deren Mischungen. Besonders bevorzugt sind vernetzte Polymerisate, die durch Umsetzung von 100 Gew.-Teilen der Säuregruppen enthaltenden Polymeren (i) mit 0,5 bis 25 Gew.-Teilen der mindestens zwei funktionelle Gruppen tragenden Verbindungen (ii) erhältlich sind.

Weitere geeignete vernetzte Polymerisate sind sogenannte Popcorn-Polymerisate, die Säuregruppen aufweisen. Solche Polymerisate sind beispielsweise aus der EP-A-0175335 bekannt. Außerdem eignen sich unlösliche, nur wenig quellbare Polymerisate, die Einheiten der Formel (I) und/oder (II)



25 enthalten, in denen  $\text{R}^1 = \text{H}$ ,  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_6$ -Alkyl;  $\text{R}^2$ ,  $\text{R}^3 = \text{H}$ ,  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_{20}$ -Alkyl, Aryl, Aralkyl; Me = H, Alkalimetall-, Erdalkalimetall- oder Ammoniumäquivalent bedeuten. Diese Verbindungen sind aus der WO-A-98/11145 bekannt. Sie werden durch Umsetzung von unlöslichen, nur wenig quellbaren Polymerisaten, die Einheiten der Formel (III)



enthalten, in der  $\text{R}^1 = \text{H}$  oder  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_6$ -Alkyl bedeuten, mit (1)  $\alpha$ -Halogencarbonsäuren oder deren Alkalimetall-, Erdalkalimetall oder Ammoniumsalzen oder (2) Aldehyden und Cyanwasserstoff oder Alkalicyanid oder Cyanhydrinen aus Aldehyden und Alkalicyanid und Hydrolysieren der Additionsprodukte hergestellt.

Die erfindungsgemäß einzusetzenden vernetzten Polymerisate haben vorzugsweise ein Wasseraufnahmevermögen von 0,1 bis 25 g/g Polymerisat (bestimmt in einer 0,9 gew.-%igen Kochsalzlösung) und besonders bevorzugt ein Wasseraufnahmevermögen von 1 bis 20 g/g Polymerisat unter den genannten Bedingungen. Sie werden in kompak-

ter oder in geschäumter Form, beispielsweise mit Teilchengrößen von 50 bis 1000  $\mu\text{m}$ , vorzugsweise 100 bis 800  $\mu\text{m}$  eingesetzt. Geschäumte, vernetzte Polymerisate mit einem Wasseraufnahmevermögen von weniger als 30 g/g Polymerisat bzw. deren Alkali- oder Ammoniumsalzen sind z.B. nach dem aus der WO-A-97/17397 bekannten Verfahren durch Schäumen einer polymerisierbaren, vernetzbaren, wäßrigen Monomermischung, die beispielsweise die obengenannten Monomeren (a) bis (c) enthält, in Gegenwart von 0,5 bis 20 Gew.-% mindestens eines Tensids, Polymerisieren dieser Mischung sowie Trocknen, Zerkleinern und Mahlen des Polymerschaums erhältlich.

Die obengenannten feinteiligen, vernetzten Polymerisate haben ein Wasseraufnahmevermögen von weniger als 30 g/g Polymer. Zur Bestimmung des Wasseraufnahmevermögens werden die vernetzten Polymerisate getrocknet, und zwar in der Weise, daß man 3 g eines vernetzten Polymerisats 1 Stunde bei 140°C in einem Trockenschrank trocknet. Mit dem solcherart erhaltenen Polymer wird die Bestimmung des Wasseraufnahmevermögens für eine 0,9 gew.-%ige wäßrige Kochsalzlösung durchgeführt. Vernetzte Polymerisate mit dem genannten Wasseraufnahmevermögen werden erfindungsgemäß Wasch- und Reinigungsmittelpulvern oder deren pulverförmigen Vorstufen bzw. Teilkomponenten zur Erhöhung der Zerfallsgeschwindigkeit vor dem abschließenden Kompaktierungs- oder Tablettierungsschritt zugesetzt. Die teilchenförmigen Wasch- und Reinigungsmittel, Vorstufen bzw. Teilkomponenten liegen beispielsweise als Pulver, Granulat oder in Form von Strängen vor. Sie haben Teilchengrößen in dem Bereich von beispielsweise 200  $\mu\text{m}$  bis 3 mm, vorzugsweise 250  $\mu\text{m}$  bis 2 mm. Aus Gründen der homogenen Mischbarkeit richtet sich die Teilchengröße der jeweils eingesetzten vernetzten Polymerisate vorteilhaft nach der Teilchengröße der feinteiligen Wasch- und Reinigungsmittel, Vorstufen bzw. Teilkomponenten.

Nach dem Mischen der feinteiligen Wasch- und Reinigungsmittel bzw. ihrer Teilkomponenten mit den erfindungsgemäß zu verwendenden vernetzten Polymerisaten erfolgt, ggf. nach weiteren Mischschritten, eine Verarbeitung der Mischung zu aggregierten, kompakten Formkörpern unter Erhöhung der Dichte, z.B. durch Extrudieren oder Verpressen der Mischung. Man erhält so beispielsweise Tabletten, Kugeln, Stränge, Ringe oder Schuppen. Man kann die Mischung dabei vorteilhaft so portionieren, daß man z.B. Tabletten oder Kugeln in einer solchen Größe herstellt, daß für einen Waschgang in einer Waschmaschine beispielsweise nur ein bis drei Tabletten oder Kugeln erforderlich sind. Der Durchmesser der Formkörper aus den konfektionierten Mischungen beträgt beispielsweise 1 bis 50 mm, vorzugsweise 2 bis 35 mm.

Bei den Waschmitteln handelt es sich um Kompaktwaschmittel, die mindestens ein Tensid und mindestens einen Builder enthalten. Die Waschmittel können gegebenenfalls weitere Zusätze wie Bleichmittel, Bleichaktivatoren, Bleichkatalysatoren, Enzyme, Soil-release Polymere, Vergrauungsinhibitoren, Farbübertragungsinhibitoren, optische Aufheller, Farbstoffe, Parfümöle, Schaumdämpfer oder Korrosionsinhibitoren enthalten. Die Kompaktwaschmittel haben eine Schüttdichte von mindestens 550 g/l, vorzugsweise Schüttdichten von 700 bis 1000 g/l.

10

Zur Herstellung von kompakten, teilchenförmigen Wasch- und Reinigungsmitteln geht man von pulverförmigen Formulierungen aus, die einen mittleren Teilchendurchmesser von beispielsweise 300 µm bis 2 mm haben. Diese pulverförmigen Materialien werden mit den ebenfalls als Pulver vorliegenden vernetzten Polymerisaten, gemischt und zu den kompakten teilchenförmigen Wasch- und Reinigungsmitteln verarbeitet, z.B. zu Tabletten, Kugeln oder Granulaten.

Gegenstand der Erfindung sind außerdem kompakte, teilchenförmige Wasch- und Reinigungsmittel, die vernetzte Polymerisate, die ein Wasseraufnahmevermögen von weniger als 30 g/g Polymerisat (bestimmt in einer 0,9 gew.-%igen wäßrigen Kochsalzlösung) haben und die Säuregruppen enthaltende monoethylenisch ungesättigte Monomere und/oder deren Alkali- oder Ammoniumsalze und gegebenenfalls andere monoethylenisch ungesättigte Monomere einpolymerisiert enthalten, in Mengen von 0,5 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 10 Gew.-%, zur Erhöhung ihrer Zerfallsgeschwindigkeit beim Zusammenbringen mit Wasser enthalten.

Der Zusatz von vernetzten Polymerisaten mit einem Wasseraufnahmevermögen von weniger als 30 g/g Polymerisat führt zu einer beträchtlichen Steigerung der Zerfallsgeschwindigkeit von kompakten, teilchenförmigen Wasch- und Reinigungsmitteln beim Zusammenbringen mit Wasser. Die kompakten, teilchenförmigen Wasch- und Reinigungsmittel, die vorzugsweise in Form von Tabletten oder Granulaten vorliegen, ermöglichen eine einfache Dosierung der Wasch- und Reinigungsmittel. Die darin erfindungsgemäß enthaltenen vernetzten Polymerisate mit einem Wasseraufnahmevermögen von weniger als 30 g/g Polymerisat werden praktisch vollständig mit der Waschlauge entfernt, so daß sich keine störenden Bestandteile auf dem Waschgut niederschlagen.

Die Prozentangaben in den Beispielen bedeuten Gewichtsprozent, sofern aus dem betreffenden Zusammenhang nichts anderes hervorgeht. Das Wasseraufnahmevermögen der vernetzten Polymerisate

wurde jeweils in einer 0,9 gew.-%igen wäßrigen Kochsalzlösung bei einer Temperatur von 20°C bestimmt.

Bestimmung der Aufnahmekapazität (Wasseraufnahmevermögen der vernetzten Polymerisate):

Die Aufnahmekapazität der vernetzten Polymerisate an Wasser pro Gramm Polymerisat wird an Granulaten bestimmt, die einen Durchmesser von 3 mm haben. Die Granulate werden zunächst 1 Stunde in einem Trockenschrank bei einer Temperatur von 140°C getrocknet. Die Prüfung der Aufnahmekapazität erfolgt dann nach dem sogenannten Teebeuteltest. Als Flüssigkeit dient dabei eine 0,9 %ige Kochsalzlösung. 1 g des getrockneten, vernetzten Polymerisats wird in einen Teebeutel gefüllt, der dann verschlossen wird. Dabei ist darauf zu achten, daß der Teebeutel genügend Raum zum vollständigen Ausquellen bietet. Der Teebeutel wird danach eine bestimmte Zeit, z.B. 30 min, lang in die Flüssigkeit eingetaucht und nach einer Abtropfdauer von z.B. 10 Minuten zurückgewogen. Für die Bestimmung des Blindwertes wird ein leerer Teebeutel in die Lösung eingetaucht und das Gewicht des Teebeutels unter den oben geschilderten Bedingungen bestimmt. Die Aufnahmekapazität ergibt sich dann aus folgender Gleichung:

$$\text{Aufnahmekapazität} = \frac{G_{TS} - G_T}{G_S}, \text{ worin die Abkürzungen folgende Bedeutung haben:}$$

$G_{TS}$ : Gewicht des Teebeutels mit vernetzten Polymerisaten  
 $G_T$ : Gewicht des Teebeutels im Blindversuch  
 $G_S$ : Gewicht des eingewogenen vernetzten Polymerisats

#### Beispiele

Herstellung der erfindungsgemäß verwendeten, vernetzten Polymerisate

#### Polymerisat 1

In einem Becherglas wurden mit Hilfe eines Magnetrührers die folgenden Komponenten vermischt und auf 20°C temperiert:

85,44 g	Acrylsäure (1,19 mol)
896,93	einer 37,3 %igen Natriumacrylatlösung in Wasser
45	(3,56 mol)
33,6 g	Polyethylenglyoldiacrylat von Polyethylenglykol der Molmasse 400

1,05 g        Natriumperoxodisulfat  
396,62 g      destilliertes Wasser

Die erhaltene Lösung wurde in ein 2 l Dewar-Gefäß eingefüllt, das mit einem Stopfen verschlossen war. Durch diesen Stopfen wurde eine Gaseinleitungsrohr bis an den Boden des Dewar-Gefäßes geführt. Für 30 Minuten wurde ein Stickstoffgasstrom von 10 l/min durch die Lösung geleitet um den Sauerstoff zu entfernen. Anschließend wurden 3,5 g einer 0,3 %igen, wässrigen Ascorbinsäure-  
10 lösung zugegeben und die Begasung so lange fortgesetzt bis die Polymerisationsreaktion ansprang. Nach Ablauf der Polymerisationsreaktion (über Nacht) wurde das erhaltene, feste Gel in einem Fleischwolf zerkleinert und bei 85°C im Vakuum getrocknet. Der erhaltene Feststoff wurde gemahlen und die Fraktion mit einem Teil-  
15 chendurchmesser zwischen 100 µm und 850 µm abgesiebt. Es resultierte ein vernetztes Polymerisat mit einem Vernetzergehalt von 8,0 %, einem Neutralisationsgrad von 75 mol-% und einer Wasseraufnahme von 23,9 g/g Polymerisat.

## 20 Polymerisat 2

In einem Becherglas wurden mit Hilfe eines Magnetrührers die folgenden Komponenten vermischt und auf 20°C temperiert:

25 85,44 g        Acrylsäure (1,19 mol)  
896,93 g        einer 37,3 %igen Natriumacrylatlösung in Wasser  
                  (3,56 mol)  
67,20 g        Polyethylenglykoldiacrylat von Polyethylenglykol der  
                  Molmasse 400  
30 1,05 g        Natriumperoxodisulfat  
396,62 g        destilliertes Wasser

Die erhaltene Lösung wurde in ein 2 l Dewar-Gefäß eingefüllt, das mit einem Stopfen verschlossen war. Durch diesen Stopfen wurde  
35 eine Gaseinleitungsrohr bis an den Boden des Dewar-Gefäßes geführt. Für 30 Minuten wurde ein Stickstoffgasstrom von 10 l/min durch die Lösung geleitet um den Sauerstoff zu entfernen. Anschließend wurden 3,5 g einer 0,3 %igen, wässrigen Ascorbinsäure-  
40 lösung zugegeben und die Begasung so lange fortgesetzt bis die Polymerisationsreaktion ansprang. Nach Ablauf der Polymerisationsreaktion über Nacht, wurde das erhaltene, feste Gel in einem Fleischwolf zerkleinert und bei 85°C im Vakuum getrocknet. Der erhaltene Feststoff wurde gemahlen und die Fraktion mit einem Teil-  
45 chendurchmesser zwischen 100 µm und 850 µm abgesiebt. Das vernetzte Polymerisat hatte folgende Merkmale:

Vernetzergehalt:        16,0 %



15

Neutralisationsgrad: 75 mol-%  
Wasseraufnahme: 15,7 g/g Polymerisat.

## Polymerisat 3

5

In einem Becherglas wurden mit Hilfe eines Magnetührers die folgenden Komponenten vermischt und auf 20°C temperiert:

85,44 g	Acrylsäure (1,19 mol)
10 896,93 g	einer 37,3 %igen Natriumacrylatlösung in Wasser (3,56 mol)
33,60 g	N,N'-Methylenbisacrylamid
1,05 g	Natriumperoxodisulfat
396,62 g	destilliertes Wasser

15

Die erhaltene Lösung wurde in ein 2 l Dewar-Gefäß eingefüllt, das mit einem Stopfen verschlossen war. Durch diesen Stopfen wurde ein Gaseinleitungsrohr bis an den Boden des Dewar-Gefäßes geführt. Für 30 Minuten wurde ein Stickstoffgasstrom von 10 l/min durch die Lösung geleitet um den Sauerstoff zu entfernen. Anschließend wurden 3,5 g einer 0,3 %igen, wässrigen Ascorbinsäurelösung zugegeben und die Begasung so lange fortgesetzt bis die Polymerisationsreaktion ansprang. Nach Ablauf der Polymerisationsreaktion über Nacht, wurde das erhaltene, feste Gel in einem Fleischwolf zerkleinert und bei 85°C im Vakuum getrocknet. Der erhaltene Feststoff wurde gemahlen und die Fraktion mit einem Teilchendurchmesser zwischen 100 µm und 850 µm abgesiebt. Das Polymerisat wies folgende Merkmale auf:

30 Vernetzergehalt:	8,0 %
Neutralisationsgrad:	75 mol-%
Wasseraufnahme:	13,2 g/g Polymerisat.

## Polymerisat 4

35

In einem Becherglas wurden mit Hilfe eines Magnetührers die folgenden Komponenten vermischt und auf 20°C temperiert:

85,44 g	Acrylsäure (1,19 mol)
40 896,93 g	einer 37,3 %igen Natriumacrylatlösung in Wasser (3,56 mol)
33,60 g	N,N,N-Triallylamin
1,05 g	Natriumperoxodisulfat
396,62 g	destilliertes Wasser

45

Die erhaltene Lösung wurde in ein 2 l Dewar-Gefäß eingefüllt, das mit einem Stopfen verschlossen war. Durch diesen Stopfen wurde eine Gaseinleitungsrohr bis an den Boden des Dewar-Gefäßes geführt. Für 30 Minuten wurde ein Stickstoffgasstrom von 10 l/min durch die Lösung geleitet um den Sauerstoff zu entfernen. Anschließend wurden 3,5 g einer 0,3 %igen, wässrigen Ascorbinlösung zugegeben und die Begasung so lange fortgesetzt bis die Polymerisationsreaktion ansprang. Nach Ablauf der Polymerisationsreaktion über Nacht, wurde das erhaltene, feste Gel in einem Fleischwolf zerkleinert und bei 85°C im Vakuum getrocknet. Der erhaltene Feststoff wurde gemahlen und die Fraktion mit einem Teilchendurchmesser zwischen 100 µm und 850 µm abgesiebt. Das so erhaltene Polymerisat wies folgende Merkmale auf:

Vernetzergehalt: 8,0 %  
Neutralisationsgrad: 75 mol-%  
Wasseraufnahme: 17,2 g/g Polymerisat.

#### Polymerisat 5

20

In einem Becherglas wurden mit Hilfe eines Magnetrührers die folgenden Komponenten vermischt und auf 20°C temperiert:

235,55 g	Acrylsäure (3,27 mol)
25 494,52 g	einer 37,3 %igen Natriumacrylatlösung in Wasser (1,96 mol)
33,60 g	Polyethylenglykoldiacrylat von Polyethylenglykol der Molmasse 400
1,05 g	Natriumperoxodisulfat
30 636,34 g	destilliertes Wasser

Die erhaltene Lösung wurde in ein 2 l Dewar-Gefäß eingefüllt, das mit einem Stopfen verschlossen war. Durch diesen Stopfen wurde eine Gaseinleitungsrohr bis an den Boden des Dewar-Gefäßes geführt. Für 30 Minuten wurde ein Stickstoffgasstrom von 10 l/min durch die Lösung geleitet, um den Sauerstoff zu entfernen. Anschließend wurden 3,5 g einer 0,3 %igen, wässrigen Ascorbinsäurelösung zugegeben und die Begasung so lange fortgesetzt bis die Polymerisationsreaktion ansprang. Nach Ablauf der Polymerisationsreaktion über Nacht, wurde das erhaltene, feste Gel in einem Fleischwolf zerkleinert und bei 85°C im Vakuum getrocknet. Der erhaltene Feststoff wurde gemahlen und die Fraktion mit einem Teilchendurchmesser zwischen 100 µm und 850 µm abgesiebt. Das Polymerisat wies folgende Merkmale auf:

45

Vernetzergehalt: 8,0 %  
Neutralisationsgrad: 37,5 mol-%

Wasseraufnahme: 20,9 g/g Polymerisat.

#### Polymerisat 6

5 In einem Becherglas wurden mit Hilfe eines Magnetrührers die folgenden Komponenten vermischt und auf 20°C temperiert:

- |               |   |
|---------------|---|
| 322,78 g      | Acrylsäure (4,48 mol)   |
| 260,64 g      | einer 37,3 %igen Natriumacrylatlösung in Wasser                   |
| 10 (1,03 mol) |   |
| 33,60 g       | Polyethylenglykoldiacrylat von Polyethylenglykol der Molmasse 400 |
| 1,05 g        | Natriumperoxodisulfat   |
| 782,98 g      | destilliertes Wasser  |

15

- Die erhaltene Lösung wurde in ein 2 l Dewar-Gefäß eingefüllt, das mit einem Stopfen verschlossen war. Durch diesen Stopfen wurde ein Gaseinleitungsrohr bis an den Boden des Dewar-Gefäßes geführt. Für 30 Minuten wurde ein Stickstoffgasstrom von 10 l/min durch die Lösung geleitet um den Sauerstoff zu entfernen. Anschließend wurden 3,5 g einer 0,3 %igen, wässrigen Ascorbinsäurelösung zugegeben und die Begasung so lange fortgesetzt bis die Polymerisationsreaktion ansprang. Nach Ablauf der Polymerisationsreaktion über Nacht wurde das erhaltene, feste Gel in einem Fleischwolf zerkleinert und bei 85°C im Vakuum getrocknet. Der erhaltene Feststoff wurde gemahlen und die Fraktion mit einem Teilchendurchmesser zwischen 100 µm und 850 µm abgesiebt. Das Polymerisat hatte folgende Merkmale:

- 30 Vernetzergehalt: 8,0 %  
Neutralisationsgrad: 18,7 mol-%  
Wasseraufnahme: 14,0 g/g Polymerisat.

#### Anwendungstechnische Beispiele

35

- Aus einem pulverförmigen, granulierten Waschmittel der unten angegebenen Zusammensetzung A (Schüttdichte ca. 770 g/l) und den vernetzten Polyacrylaten (Polymerisate 1-6) wurden in einem Mischer homogene Gesamtmischungen hergestellt, die jeweils mit einer in der Technik üblichen Exzenterpresse (Fa. Korsch, Typ EK 0 DMS) unter den in der Tabelle angegebenen Bedingungen zu Tabletten von ca. 3 g (Durchmesser 20 mm) verpreßt wurden. Die Mischungen enthielten jeweils 5 % eines erfindungsgemäß zu verwendenden, vernetzten Polymerisats.

45

18

Zu Vergleichszwecken wurden aus dem pulverförmigen, granulierten Waschmittel A Tabletten von ca. 3 g und einem Durchmesser von 20 mm hergestellt und bezüglich des Auflöseverhaltens in Wasser getestet, vgl. Tabelle.

5

Die Härte der Tabletten wurde mit Hilfe eines Tablettentestgeräts der Fa. Kraemer, Darmstadt bestimmt. Das Gerät mißt die horizontale Kraft, die erforderlich ist, um eine Tablette zu zerbrechen.

- 10 Zur Bestimmung der Löslichkeit wurde ein Zerfallzeit-Testgerät der Fa. Erweka benutzt. Dazu wurden die Tabletten in einem Zerfalltestkorb mit Siebboden in einem temperierten Wasserbad bewegt (30 Auf- und Abwärts-Bewegungen pro Minute mit einer Hubhöhe von 20 mm). Man bestimmte die Zeit, nach der sich kein Rückstand mehr
- 15 auf dem Siebboden befand. Die Ergebnisse sind in der Tabelle angegeben.

Waschmittel der Zusammensetzung A  
(alle Angaben in Gew.-%)

20

Alkylbenzolsulfonat	8
Kalikokosseife	1,2
Nichtionisches Tensid	6 (1 Mol C <sub>13</sub> /C <sub>15</sub> -Fettalkohol, umgesetzt mit 7 Mol Ethylenoxid
25 Zeolith A	35
Natriumcarbonat	8
Natriummetasilikat x 5,5 H <sub>2</sub> O	6
Natriumcitrat	4
Natriumpercarbonat	18
30 Tetraacetylethylendiamin (TAED)	5
Komplexbildner	0,3 (Ethylendiamintetra-methylenphosphonat)
Copolymer Acrylsäure/ Maleinsäure 70:30, Molmasse 70000	4
35 Natriumsulfat	3
Übrige Bestandteile	2,5 (Duftstoffe, Schaumdämpfer, Enzyme, opt. Aufheller)
Schüttdichte ca. 770 g/l	
Teilchengröße ca. 700-1000 µm	

40

45

## Eigenschaften der Waschmitteltabletten

5	Beispiel		Preß- kraft in kN	Preß- druck in MPa	Bruch- kraft in N	Auflöseverhal- ten in Minuten
	1	Waschmittel A mit Polymerisat 1	7,24	23	8	10 Minuten
10	2	Waschmittel A mit Polymerisat 2	3,99	13	6	4 Minuten
	3	Waschmittel A mit Polymerisat 3	4,33	14	6	3 Minuten
15	4	Waschmittel A mit Polymerisat 4	3,46	11	5	2 Minuten
	5	Waschmittel A mit Polymerisat 5	3,80	12	6	5 Minuten
20	6	Waschmittel A mit Polymerisat 6	3,6	11	6	7 Minuten
	Vergleichs- beispiel 1	Waschmittel A (ohne Zusatz)	4,09	13	8	> 20 Minuten
25	Vergleichs- beispiel 2	Waschmittel A (ohne Zusatz)	7,97	25	11	> 20 Minuten

Es ist deutlich zu sehen, daß durch Zusatz der erfindungsgemäß zu  
verwendenden Polymeren ein deutlich schnellerer Zerfall der Wa-  
schmitteltabletten erreicht wird.

35

40

45

## Patentansprüche

1. Verwendung von vernetzten Polymerisaten, die ein Wasserauf-  
5 nahmevermögen von weniger als 30 g/g Polymerisat (bestimmt in  
einer 0,9 gew.-%igen wäßrigen Kochsalzlösung) haben und die  
Säuregruppen enthaltende monoethylenisch ungesättigte Mono-  
mere und/oder deren Alkali- oder Ammoniumsalze und gegebenen-  
falls andere monoethylenisch ungesättigte Monomere einpolyme-  
10 risiert enthalten, als Zusatz zu kompakten, teilchenförmigen  
Wasch- und Reinigungsmitteln zur Erhöhung ihrer Zerfallsge-  
schwindigkeit beim Zusammenbringen mit Wasser.
2. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die  
15 vernetzten Polymerisate ein Wasseraufnahmevermögen von 0,5  
bis 25 g/g Polymerisat (bestimmt in einer 0,9 gew.-%igen  
wäßrigen Kochsalzlösung) haben.
3. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die  
20 vernetzten Polymerisate ein Wasseraufnahmevermögen von 2 bis  
20 g/g Polymerisat (bestimmt in einer 0,9 gew.-%igen wäßrigen  
Kochsalzlösung) haben.
4. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekenn-  
25 zeichnet, daß die vernetzten Polymerisate
  - (a) 10 bis 99,5 Gew.-% Säuregruppen enthaltende monoethyle-  
nisch ungesättigte Monomere, die gegebenenfalls neutrali-  
siert sind,  
30
  - (b) 0 bis 89,5 Gew.-% andere monoethylenisch ungesättigte Mo-  
nomere und
  - (c) 0,5 bis 25 Gew.-% eines mindestens zwei funktionelle  
35 Gruppen enthaltenden Vernetzerseinpolymerisiert enthalten.
5. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekenn-  
40 zeichnet, daß die vernetzten Polymerisate
  - (a) 65 bis 97 Gew.-% Säuregruppen enthaltende monoethylenisch  
ungesättigte Monomere, die gegebenenfalls neutralisiert  
sind,  
45

- (b) 0 bis 20 Gew.-% andere monoethylenisch ungesättigte Monomere und
- (c) 3 bis 15 Gew.-% mindestens eines zwei funktionelle Gruppen enthaltenden Vernetzers
- 5 einpolymerisiert enthalten.
6. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß Acrylsäure als Monomer der Gruppe (a) eingesetzt wird.
- 10
7. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man vernetzte Polymerisate einsetzt, die durch Umsetzung von (i) Säuregruppen enthaltenden Polymeren einer Molmasse von mehr als 5000 mit (ii) mindestens zwei funktionelle Gruppen tragenden Verbindungen erhältlich sind, die mit Säuregruppen reagieren, oder die mit Erdalkalimetall- oder Aluminiumionen vernetzbar sind.
- 15
8. Verwendung nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß die vernetzten Polymerisate erhältlich sind durch Umsetzung von (i) Homo- oder Copolymerisaten der Acrylsäure oder Methacrylsäure mit Molmassen von mindestens 50 000 mit (ii) mehrwertigen Alkoholen, Polyvinylalkohol, Polyalkylenpolyaminen, Ethylenimineinheiten enthaltenden Polymeren, Vinylamineinheiten enthaltenden Polymeren oder deren Mischungen.
- 20
9. Verwendung nach Anspruch 7 oder 8, dadurch gekennzeichnet, daß man vernetzte Polymerisate einsetzt, die durch Umsetzung von 100 Gewichtsteilen der Säuregruppen enthaltenden Polymeren (i) mit 0,5 bis 25 Gewichtsteilen der mindestens zwei funktionelle Gruppen tragenden Verbindungen (ii) erhältlich sind.
- 25
10. Kompakte, teilchenförmige Wasch- und Reinigungsmittel, dadurch gekennzeichnet, daß sie vernetzte Polymerisate, die ein Wasseraufnahmevermögen von weniger als 30 g/g Polymerisat (bestimmt in einer 0,9 gew.-%igen wäßrigen Kochsalzlösung) haben und die Säuregruppen enthaltende monoethylenisch ungesättigte Monomere und/oder deren Alkali- oder Ammoniumsalze und gegebenenfalls andere monoethylenisch ungesättigte Monomere einpolymerisiert enthalten, in Mengen von 0,5 bis
- 30
- 20 Gew.-% zur Erhöhung ihrer Zerfallsgeschwindigkeit beim Zusammenbringen mit Wasser enthalten.
- 35
- 40
- 45